

(11)Publication number : 2002-280065

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2001-078608

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 19.03.2001

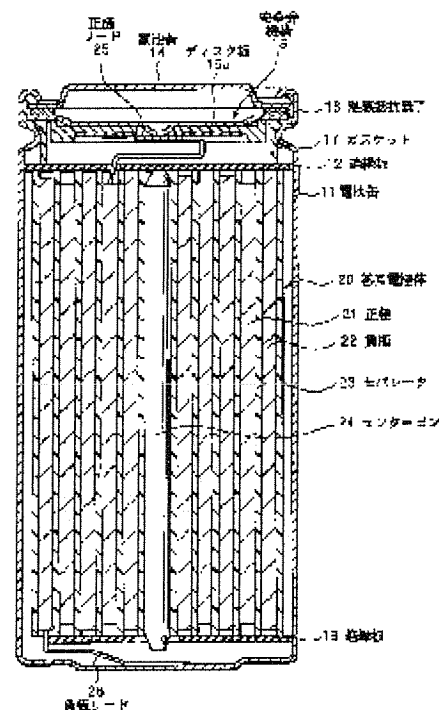
(72)Inventor : AKASHI HIROYUKI

(54) ELECTROLYTE AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte having superior chemical stability, and a battery using the same.

SOLUTION: A rolled electrode 20 having a band positive electrode 21 and a negative electrode 22 rolled via a separator 23 is provided in a battery can 11. The separator 23 is impregnated with the electrolyte. The electrolyte contains a solvent and a lithium salt dissolved in the solvent and additionally contains as an additive a material having a CSC structure with carbon, sulfur and carbon bonded. The material having the CSC structure is 1-benzothiophene or the like. Thus, the chemical stability of the electrolyte can be improved and reversibility in electrode reaction can be improved. Therefore, battery properties including discharge capacity or charge/discharge cycle property can be improved and higher energy density and longer service life can be achieved.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-280065
(P2002-280065A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

4/02

4/02

D 5 H 0 5 0

4/58

4/58

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2001-78608(P2001-78608)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

(22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ12 AK03 AL01 AL06

AM02 AM05 AM07 BJ02 BJ14

HJ01 HJ02

5H050 AA02 AA15 BA17 CA08 CB01

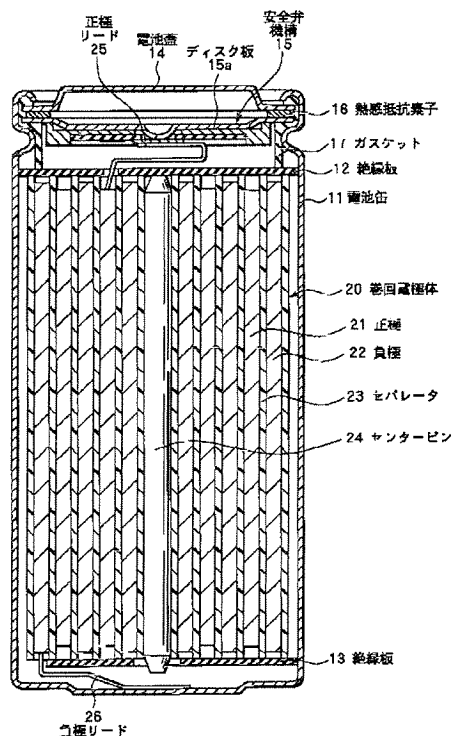
CB08 CB12 EA23 FA05 HA01

(54) 【発明の名称】 電解質および電池

(57) 【要約】

【課題】 化学的安定性に優れた電解質およびそれを用いた電池を提供する。

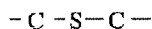
【解決手段】 帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を電池缶11の内部に備える。セパレータ23には電解質が含浸されている。電解質は、溶媒とこの溶媒に溶解されたリチウム塩とを含み、更に、添加剤として、炭素と硫黄と炭素とが結合したCSC構造を有する物質を含んでいる。CSC構造を有する物質としては1-ベンゾチオフェンなどがある。これにより、電解質の化学的安定性を向上することができ、電極反応の可逆性が改善される。よって、放電容量あるいは充放電サイクル特性などの電池特性をより改善することができ、高エネルギー密度および長寿命化を実現することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 化1に示した炭素(C)と硫黄(S)と炭素とが結合したCSC構造を有する物質を含むことを特徴とする電解質。

【化1】



【請求項2】 前記CSC構造を有する物質は、複素環式化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

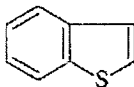
【請求項3】 前記CSC構造を有する物質は、化2に示したチオフェン構造を有する物質を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【化2】



【請求項4】 前記CSC構造を有する物質は、化3に示した1-ベンゾチオフェンを含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【化3】



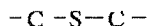
【請求項5】 更に、電解質塩および溶媒を含み、前記CSC構造を有する物質の含有量は、前記溶媒に対して0.05質量%以上30質量%以下の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項6】 更に、リチウム塩を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項7】 更に、高分子化合物を含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項8】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、前記電解質は、化4に示した炭素と硫黄と炭素とが結合したCSC構造を有する物質を含むことを特徴とする電池。

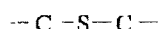
【化4】



【請求項9】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、前記負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、

前記電解質は、化5に示した炭素と硫黄と炭素とが結合したCSC構造を有する物質を含むことを特徴とする電池。

【化5】



【請求項10】 前記CSC構造を有する物質は、複素環式化合物を含むことを特徴とする請求項8または請求

項9記載の電池。

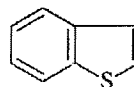
【請求項11】 前記CSC構造を有する物質は、化6に示したチオフェン構造を有する物質を含むことを特徴とする請求項8または請求項9記載の電池。

【化6】



【請求項12】 前記CSC構造を有する物質は、化7に示した1-ベンゾチオフェンを含むことを特徴とする請求項8または請求項9記載の電池。

【化7】



【請求項13】 前記電解質は、更に、電解質塩および溶媒を含み、前記CSC構造を有する物質の含有量は、前記溶媒に対して0.05質量%以上30質量%以下の範囲内であることを特徴とする請求項8または請求項9記載の電池。

【請求項14】 前記電解質は、更に、リチウム塩を含むことを特徴とする請求項8または請求項9記載の電池。

【請求項15】 前記電解質は、更に、高分子化合物を含むことを特徴とする請求項8または請求項9記載の電池。

【請求項16】 前記負極は軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含むことを特徴とする請求項8または請求項9記載の電池。

【請求項17】 前記負極は炭素材料を含むことを特徴とする請求項8または請求項9記載の電池。

【請求項18】 前記負極は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項8または請求項9記載の電池。

【請求項19】 前記負極は黒鉛を含むことを特徴とする請求項8または請求項9記載の電池。

【請求項20】 前記負極は、前記軽金属と合金または化合物を形成可能な金属、半導体、これらの合金、および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項8または請求項9記載の電池。

【請求項21】 前記負極は、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびイットリウム(Y)の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項9記載の電

池。

【請求項22】 前記軽金属はリチウム(Li)を含むことを特徴とする請求項9記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池などの電気化学素子に用いられる電解質、およびそれを用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型VTR(ビデオテープレコーダ)、携帯電話あるいはラップトップコンピュータに代表されるポータブル電子機器が広く普及し、それらの小型化、軽量化および長時間連続駆動が強く求められている。それに伴い、それらのポータブル電源として、二次電池の高容量化および高エネルギー密度化の要求が高まっている。

【0003】高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えば、負極に炭素材料などのリチウム(Li)を吸蔵および離脱することが可能な材料を用いたリチウムイオン二次電池や、あるいは負極にリチウム金属を用いたリチウムイオン二次電池がある。これらの二次電池は、従来の非水電解質二次電池である鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池と比較して高いエネルギー密度が得られることから期待されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウム電池あるいはリチウムイオン二次電池などは、ニッケルカドミウム電池などの水系電解質を用いた電池に比べて電圧が3倍以上にもなるので、正負極間に存在する電解質は強い酸化または還元雰囲気曝露に曝されてしまうという問題があった。よって、電解質の化学的安定性が不十分である場合には、電極反応の可逆性が損なわれてしまい、充放電効率の低下によるエネルギー密度の低下や、あるいは充放電サイクルの繰返しによる容量の著しい劣化などを引き起こすおそれがある。

【0005】なお、これらの問題は、従来のリチウムイオン二次電池あるいはリチウム二次電池に限ったものではなく、より高いエネルギー密度の実現に向けて発明者らが近年開発した二次電池、例えば負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分との和により表される二次電池についても同様である。

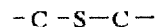
【0006】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたもので、その目的は、化学的安定性に優れた電解質およびそれを用いた電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による電解質は、化8に示した炭素(C)と硫黄(S)と炭素とが結合したCSC構造を有する物質を含むものである。

【0008】

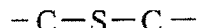
【化8】



【0009】本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、電解質は、化9に示した炭素と硫黄と炭素とが結合したCSC構造を有する物質を含むものである。

【0010】

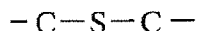
【化9】



【0011】本発明による他の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、電解質は、化10に示した炭素と硫黄と炭素とが結合したCSC構造を有する物質を含むものである。

【0012】

【化10】



【0013】本発明による電解質では、化8に示したCSC構造を有する物質を含んでいるので、化学的安定性が向上する。

【0014】本発明による電池および他の電池では、本発明による電解質を備えているので、電解質の化学的安定性が向上し、例えば、電極反応の可逆性が改善され、放電容量あるいは充放電サイクル特性などが改善される。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0016】本発明の一実施の形態に係る電解質は、例えば、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含んで構成されている。電解質塩は、解離によりイオン伝導性を持たせるためのものである。電解質塩としては、軽金属塩などが挙げられ、具体的には、リチウム(Li)塩、ナトリウム(Na)塩あるいはカリウム(K)塩などのアルカリ金属塩、またはマグネシウム(Mg)塩あるいはカルシウム(Ca)塩などのアルカリ土類金属塩、またはアルミニウム(Al)塩などから目的に応じて1種または2種以上が用いられる。

【0017】なお、リチウム塩としては、例えば、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiB(C₆H₅)₄、LiCH₃SO₃、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiAlCl₄、LiSiF₆、LiClおよびLiBrなどが挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。

【0018】電解質塩の含有量(濃度)は、溶媒に対して3.0mol/kg以下であることが好ましく、0.5mol/kg以上であればより好ましい。この範囲内において電解液のイオン伝導度を高くすることができる。

からである。

【0019】溶媒は、例えば、液状の有機溶媒などの非水溶媒により構成されている。液状の非水溶媒というのは、例えば、1種以上の非水化合物よりなり、25℃における固有粘度が10.0mPa・s以下のものを言う。なお、電解質塩を溶解した状態での固有粘度が10.0mPa以下のもでもよく、複数種の非水化合物を混合して溶媒を構成する場合には、混合した状態での固有粘度が10.0mPa以下であればよい。このような非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステルあるいは鎖状炭酸エステルにより代表される物質の1種または2種以上を混合したものが好ましい。

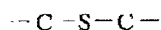
【0020】具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシド、燐酸トリメチルおよびこれらの化合物の水酸基の一部または全部をフッ素基に置換したものなどが挙げられる。

【0021】中でも、この電解質を例えば負極に炭素材料を用いた電池に用いる場合には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートのうちの少なくとも1種を用いることが好ましい。優れた容量特性および充放電サイクル特性を得ることができるからである。

【0022】この電解質は、また、添加剤として、化11に示した炭素と硫黄とが結合したCSC構造を有する物質を含んでいる。これにより、この電解質では、化学的安定性を向上させることができるようになっている。

【0023】

【化11】



【0024】CSC構造を有する物質としては、CSC構造を含んだ複素環式化合物が高い効果を得ることができ好ましい。このような物質としては、例えば、化12に示したチオフェン構造を有するものが挙げられ、具体的には、化13に示した構造式で表されるチオフェン、化14に示した構造式で表される1-ベンゾチオフェン、化15に示した構造式で表されるイソナトチオフェ

ン、化16に示した構造式で表されるアリルチオフェン、化17に示した構造式で表されるビニレンチオフェン、あるいは化18に示した構造式で表されるアルキルチオフェンなどが挙げられる。中でも、化14に示した1-ベンゾチオフェンは、より高い改善効果を得ることができるので特に好ましい。これらのCSC構造を有する物質は、1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。2種以上を混合して用いる場合には、相乗的特性改善効果も期待される。

【0025】

【化12】



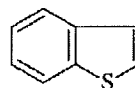
【0026】

【化13】



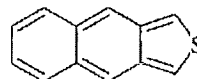
【0027】

【化14】



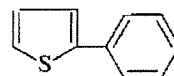
【0028】

【化15】



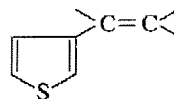
【0029】

【化16】



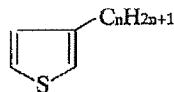
【0030】

【化17】



【0031】

【化18】



(式中、 $C_n H_{2n+1}$ は、 n が1以上の任意の整数であるアルキル基を表す。)

【0032】このCSC構造を有する物質の含有量は、CSC構造を有する物質の分子構造または、電極あるいは溶媒の種類によって異なるが、溶媒に対して、0.05質量%以上30質量%以下の範囲内であることが好ま

しく、0.1質量%以上20質量%以下の範囲内であればより好ましい。この範囲内においてより高い改善効果を得ることができるからである。

【0033】なお、この電解質は、これら電解質塩、液状の溶媒および添加剤などからなる液状のいわゆる電解液とされていてもよいが、更に、これらを保持する高分子化合物を含み、ゲル状とされていてもよい。この場合、高分子化合物の種類および添加量などは、イオン伝導度が室温で1 mS/cm以上となるように調整されることが好ましい。

【0034】高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスフェゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンーブタジエンゴム、ニトリルーブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に、電気化学的安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドの構造を持つ高分子化合物が好ましい。

【0035】これら高分子化合物には、イオン伝導性を有さないものもあるが、電解質塩を解離させることができ、この解離イオンの移動媒体として作用するものもあり、そのどちらを用いてもよい。但し、電解質塩を解離させることができ、この解離イオンの移動媒体として作用する高分子化合物は、溶媒としても機能する。よって、このような高分子化合物は、電解質塩の含有量あるいはCSC構造を有する物質の含有量を規定する際の溶媒に含まれる。

【0036】電解液に対する高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、通常、電解液の5質量%～50質量%の範囲内であることが好ましい。

【0037】この電解質は、例えば、溶媒に電解質塩を溶解させたのち、CSC構造を有する物質を添加することにより製造することができる。また、ゲル状とする場合には、例えば、この電解液を高分子化合物の出発原料であるモノマーと混合し、モノマーを重合させることにより製造することができる。

【0038】このように本実施の形態に係る電解質によれば、CSC構造を有する物質を含むようにしたので、化学的安定性を向上させることができる。よって、この電解質を用いて電池などの電気化学素子を構成するようになれば、その特性をより向上させることができる。

【0039】このような電解質は、例えば、次のような二次電池に好ましく用いられる。ここでは、電極反応種としてリチウムを用いた二次電池の例を挙げ、図面を参

照して説明する。

【0040】図1は本実施の形態に係る電解質を用いた二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆるジェリーロール型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケルのめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

【0041】電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0042】巻回電極体20は、例えば、センターピン24を中心に巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウムなどよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電氣的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電氣的に接続されている。

【0043】図2は図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体21aの両面に正極合剤層21bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体21aの片面のみに正極合剤層21bを設けるようにしてもよい。正極集電体21aは、例えば、厚みが5μm～50μm程度であり、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層21bは、例えば、厚みが80μm～250μmであり、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料を含んで構成されている。なお、正極合剤層21bの厚みは、正極合剤層21bが正極集電体21aの両面に設け

られている場合には、その合計の厚みである。

【0044】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの2種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、一般式 $Li_x MO_2$ で表されるリチウム複合酸化物あるいはリチウムを含んだ層間化合物が好ましい。なお、Mは1種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V) およびチタン (Ti) のうちの少なくとも1種が好ましい。xは、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。また、他にも、スピネル型結晶構造を有する $LiMn_2O_4$ 、あるいはオリビン型結晶構造を有する $LiFePO_4$ なども高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

【0045】なお、このような正極材料は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

【0046】正極合剤層21bは、また、例えば導電剤を含んでおり、必要に応じて更に結着剤を含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料があげられ、そのうちの1種または2種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリビニリデンフルオライドなどの高分子材料が挙げられ、そのうちの1種または2種以上を混合して用いられる。例えば、図1に示したように正極21および負極22が巻回されている場合には、結着剤として柔軟性に富むスチレンブタジエン系ゴムあるいはフッ素系ゴムなどを用いることが好ましい。

【0047】負極22は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体22aの両面に負極合剤層22bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体22aの片面のみに負極合剤層22bを設けるようにしてもよい。負極集電体22aは、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。特に、銅箔は高い電気伝導性を有するので最も好ましい。負極集電体22aの厚みは、例えば、 $6\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。 6μ

mよりも薄いと機械的強度が低下し、製造工程において負極集電体22aが断裂しやすく、生産効率が低下してしまうからであり、 $40\mu\text{m}$ よりも厚いと電池内における負極集電体22aの体積比が必要以上に大きくなり、エネルギー密度を高くすることが難しくなるからである。

【0048】負極合剤層22bは、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて、例えば正極合剤層21bと同様の結着剤を含んでいてもよい。負極合剤層22bの厚みは、例えば、 $80\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ である。この厚みは、負極合剤層22bが負極集電体22aの両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

【0049】なお、本明細書において軽金属の吸蔵・離脱というのは、軽金属イオンがそのイオン性を失うことなく電気化学的に吸蔵・離脱されることを言う。これは、吸蔵された軽金属が完全なイオン状態で存在する場合のみならず、完全なイオン状態とは言えない状態で存在する場合も含む。これらに該当する場合としては、例えば、黒鉛に対する軽金属イオンの電気化学的なインタカレーション反応による吸蔵が挙げられる。また、金属間化合物あるいは合金の形成による軽金属の吸蔵も挙げることができる。

【0050】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、例えば、黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料が挙げられる。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好な充放電サイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。

【0051】黒鉛としては、例えば、真密度が 2.10 g/cm^3 以上のものが好ましく、 2.18 g/cm^3 以上のものであればより好ましい。なお、このような真密度を得るには、(002)面のC軸結晶子厚みが 14.0 nm 以上であることが必要である。また、(002)面の面間隔は 0.340 nm 未満であることが好ましく、 0.335 nm 以上 0.337 nm 以下の範囲内であればより好ましい。

【0052】黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素 (N_2) などの不活性ガス気流中において $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で炭化し、毎分 $1^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の速度で $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ まで昇温してこの温度を0時間～30時間程度保持し仮焼すると共に、 2000°C 以上、好ましくは 2500°C 以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持することにより行う。

【0053】出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラートまたは3, 5-ジメチルフェノール樹脂がある。これらの石炭あるいはピッチは、炭化の途中最高400℃程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約500℃以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる（液相炭素化過程）。

【0054】有機材料としては、また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体（例えば、上述した化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド）、またはそれらの混合物を用いることができる。更に、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、またはそれらの混合物を用いることもできる。

【0055】なお、粉碎は、炭化、仮焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行ってもよい。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。但し、嵩密度および破壊強度の高い黒鉛粉末を得るには、原料を成型したのち熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉碎・分級することが好ましい。

【0056】例えば、黒鉛化成型体を作製する場合には、フィラーとなるコークスと、成型剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、この成型体を1000℃以下の低温で熱処理する焼成工程と、焼成体に溶融させたバインダーピッチを含浸させるピッチ含浸工程とを数回繰り返してから、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭化し、黒鉛化される。ちなみに、この場合には、フィラー（コークス）とバインダーピッチとを原料にしているので多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生することから、その通り路に微小な空孔が形成される。よって、この空孔により、リチウムの吸蔵・離脱反応が進行し易しくなると共に、工業的に処理効率が低いという利点もある。なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いてもよい。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

【0057】難黒鉛化性炭素としては、(002)面の

面間隔が0.37nm以上、真密度が1.70g/cm³未満であると共に、空気中での示差熱分析(differential thermal analysis; DTA)において700℃以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

【0058】このような難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を1200℃程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、必要に応じて300℃～700℃で炭化した（固相炭素化過程）のち、毎分1℃～100℃の速度で900℃～1300℃まで昇温し、この温度を0～30時間程度保持することにより行う。粉碎は、炭化の前後、あるいは昇温過程の間で行ってもよい。

【0059】出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒ豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイオセルロース類を用いることもできる。更に、水素原子(H)と炭素原子(C)との原子数比H/Cが例えば0.6～0.8である石油ピッチに酸素(O)を含む官能基を導入（いわゆる酸素架橋）させた化合物を用いることもできる。

【0060】この化合物における酸素の含有率は3%以上であることが好ましく、5%以上であればより好ましい（特開平3-252053号公報参照）。酸素の含有率は炭素材料の結晶構造に影響を与え、これ以上の含有率において難黒鉛化性炭素の物性を高めることができ、負極22の容量を向上させることができるからである。ちなみに、石油ピッチは、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、またはアスファルトなどを、蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出あるいは化学重縮合することにより得られる。また、酸化架橋形成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸あるいはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄などの固体試薬と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができる。

【0061】なお、出発原料となる有機材料はこれらに限定されず、酸素架橋処理などにより固相炭化過程を経て難黒鉛化性炭素となり得る有機材料であれば、他の有機材料でもよい。

【0062】難黒鉛化性炭素としては、上述した有機材料を出発原料として製造されるものの他、特開平3-1

37010号公報に記載されているリン(P)と酸素と炭素とを主成分とする化合物も、上述した物性パラメータを示すので好ましい。

【0063】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、また、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。

【0064】このような金属あるいは半導体としては、例えば、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびイットリウム(Y)が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式 $Ma_s Mb_t Li_u$ 、あるいは化学式 $Ma_p Mc_q Md_r$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはリチウムおよびMa以外の金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表し、Mcは非金属元素の少なくとも1種を表し、MdはMa以外の金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ である。

【0065】中でも、4B族の金属元素あるいは半導体元素、またはそれらの合金あるいは化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはそれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0066】このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、 $LiAl$ 、 $AlSb$ 、 $CuMgSb$ 、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ あるいは $LiSnO$ などがある。

【0067】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、更に、他の金属化合物あるいは高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどの酸化物や、あるいは LiN_3 などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロ

ールなどが挙げられる。

【0068】また、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧(すなわち電池電圧)が過充電電圧よりも低い時点で負極22にリチウム金属が析出し始めるようになっている。つまり、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極22にリチウム金属が析出しており、負極22の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分との和で表される。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。

【0069】なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会(電池工業会)の定めた指針の一つである

「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」(SBA G1101)に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。具体的には、この二次電池では、例えば開回路電圧が4.2Vの時に完全充電となり、開回路電圧が0V以上4.2V以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。

【0070】これにより、この二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。これは、負極22にリチウム金属を析出させるという点では負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いたいわゆるリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じるためであると考えられる。

【0071】第1に、いわゆるリチウム二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることが難しく、それがサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、この二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることができることである。第2に、いわゆるリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶出に伴う体積変化が大きく、それもサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が少ないことである。第3に、いわゆるリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解量が多ければ多いほど上記の問題も大きくなるが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量

が大きいわりにはリチウム金属の析出・溶解量が小さいことである。第4に、いわゆるリチウム二次電池では急速充電を行うとリチウム金属がより不均一に析出してしまおうのでサイクル特性が更に劣化してしまうが、この二次電池では充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

【0072】これらの利点をより効果的に得るためには、例えば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極22に析出するリチウム金属の最大析出容量は、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上3.0倍以下であることが好ましい。リチウム金属の析出量が多過ぎるといわゆるリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまい、少な過ぎると充放電容量を十分に大きくすることができないからである。また、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力は、150mAh/g以上であることが好ましい。リチウムの吸蔵・離脱能力が大きいほどリチウム金属の析出量は相対的に少なくなるからである。なお、負極材料の充電容量能力は、例えば、リチウム金属を対極として、この負極材料を負極活物質とした負極について0Vになるまで定電流・定電圧法で充電した時の電気量から求められる。負極材料の放電容量能力は、例えば、これに引き続き、定電流法で10時間以上かけて負極の電位が2.5Vとなるまで放電した時の電気量から求められる。

【0073】セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100℃以上160℃以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ23を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

【0074】このポリオレフィン製の多孔質膜は、例えば、熔融状態のポリオレフィン組成物に熔融状態で液状の低揮発性溶媒を混練し、均一なポリオレフィン組成物の高濃度溶液としたのち、これをダイスにより成型し、冷却してゲル状シートとし、延伸することにより得られる。

【0075】低揮発性溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカンあるいは流動パラフィンなどの低揮発性脂肪族または環式の炭化

水素を用いることができる。ポリオレフィン組成物と低揮発性溶媒との配合割合は、両者の合計を100質量%として、ポリオレフィン組成物が10質量%以上80質量%以下、更には15質量%以上70質量%以下であることが好ましい。ポリオレフィン組成物が少なすぎると、成型時にダイス出口で膨潤あるいはネックインが大きくなり、シート成形が困難となるからである。一方、ポリオレフィン組成物が多すぎると、均一な溶液を調製することが難しいからである。

【0076】ポリオレフィン組成物の高濃度溶液をダイスにより成型する際には、シートダイスの場合、ギャップは例えば0.1mm以上5mm以下とすることが好ましい。また、押し出し温度は140℃以上250℃以下、押し出し速度は2cm/分以上30cm/分以下とすることが好ましい。

【0077】冷却は、少なくともゲル化温度以下で行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、または冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出したポリオレフィン組成物の高濃度溶液は、冷却前あるいは冷却中に1以上10以下、好ましくは1以上5以下の引取比で引き取ってもよい。引取比が大きすぎると、ネックインが大きくなり、また延伸する際に破断も起こしやすくなり、好ましくないからである。

【0078】ゲル状シートの延伸は、例えば、このゲル状シートを加熱し、テンター法、ロール法、圧延法あるいはこれらを組み合わせた方法により、二軸延伸で行うことが好ましい。その際、縦横同時延伸でも、逐次延伸のいずれでもよいが、特に、同時二次延伸が好ましい。延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点に10℃を加えた温度以下、更には結晶分散温度以上融点未満とすることが好ましい。延伸温度が高すぎると、樹脂の熔融により延伸による効果的な分子鎖配向ができず好ましくないからであり、延伸温度が低すぎると、樹脂の軟化が不十分となり、延伸の際に破膜しやすく、高倍率の延伸ができないからである。

【0079】なお、ゲル状シートを延伸したのち、延伸した膜を揮発溶剤で洗浄し、残留する低揮発性溶媒を除去することが好ましい。洗浄したのちは、延伸した膜を加熱あるいは送風により乾燥させ、洗浄溶媒を揮発させる。洗浄溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素系炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭素、またはジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類のように易揮発性のものを用いる。洗浄溶剤は用いた低揮発性溶媒に応じて選択され、単独あるいは混合して用いられる。洗浄は、揮発性溶剤に浸漬して抽出する方法、揮発性溶剤を振り掛ける方法、あるいはこれらを組み合わせた方法により行うことができる。この洗浄

は、延伸した膜中の残留低揮発性溶媒がポリオレフィン組成物100質量部に対して1質量部未満となるまで行う。

【0080】セパレータ23には、本実施の形態に係る電解質が含まれている。この電解質には、電解質塩としてリチウム塩が含まれている。本実施の形態では、電解質にCSC構造を有する物質が含まれているので、電解質の化学的安定性が高くなっており、電極反応の可逆性が改善され、放電容量あるいは充放電サイクル特性などを改善できるようになっている。

【0081】この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0082】まず、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチルー2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体21aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極合剤層21bを形成し、正極21を作製する。

【0083】次いで、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチルー2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体22aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極合剤層22bを形成し、負極22を作製する。

【0084】続いて、正極集電体21aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22aに負極リード26を溶接などにより取り付ける。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガasket17を介してかしめることにより固定する。

【0085】また、正極リード25および負極リード26を取り付けたのち、正極合剤層21bおよび負極合剤層22bに電解質を塗布し、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回するようにしてもよい。後は、上述したようにして、電池缶11の内部に収納し、電池蓋14を固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0086】この二次電池は次のように作用する。

【0087】この二次電池では、充電を行うと、正極合剤層21bからリチウムイオンが離脱し、セパレータ2

3に含浸された電解液を介して、まず、負極合剤層22bに含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、充電容量がリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。これにより、負極合剤層22bの外観は、例えばリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として炭素材料を用いる場合、黒色から黄金色、更には白銀色へと変化する。

【0088】次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、セパレータ23に含浸された電解液を介して、正極合剤層21bに吸蔵される。更に放電を続けると、負極合剤層22b中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極合剤層21bに吸蔵される。よって、この二次電池では、いわゆるリチウム二次電池およびリチウムイオン二次電池の両方の特性、すなわち高いエネルギー密度および良好な充放電サイクル特性が得られる。

【0089】特に本実施の形態では、電解質にCSC構造を有する物質を含んでいるので、電解質の化学的安定性が向上し、電極反応の可逆性が改善され、放電容量あるいは充放電サイクル特性などがより改善される。

【0090】このように本実施の形態によれば、電解質にCSC構造を有する物質を含んでいるので、電解質の化学的安定性を向上させることができ、電極反応の可逆性が改善され、放電容量あるいは充放電サイクル特性などの電池特性をより改善することができる。よって、高エネルギー密度化および長寿命化を実現することができる。

【0091】なお、上記では、負極22の容量が、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分との和により表される二次電池を例に挙げて説明したが、他の構成を有する二次電池についても本実施の形態に係る電解質を同様に用いることができる。

【0092】他の構成を有する二次電池としては、例えば、負極の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分で表されるいわゆるリチウムイオン二次電池や、あるいは負極の容量がリチウム金属の析出・溶解による容量成分で表されるいわゆるリチウム二次電池が挙げられる。リチウムイオン二次電池は、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の量が正極材料に対して相対的に多く、充電の途中において負極にリチウム金属が析出しないことを除き、他は上記二次電池と同様の構成を有する。また、リチウム二次電池は、例えば、負極がリチウム金属などにより構成されることを除き、他は上記二次電池と同様の構成を有する。

【0093】よって、これらの二次電池についても、本実施の形態に係る電解質を用いるようにすれば、上記二次電池と同様の効果を得ることができる。すなわち、電解質の化学的安定性を向上させることができ、電極反応の可逆性を改善することができる。よって放電容量あるいは充放電サイクル特性などをより改善することができる。高エネルギー密度化および長寿命化を実現することができる。

【0094】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。なお、以下の実施例では、図1および図2に示したようなジェリーロール型二次電池を作製した。よって、ここでは、図1および図2を参照し、その符号を用いて説明する。

【0095】（実施例1～5）実施例1～5として、負極22の容量が、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分との和により表される二次電池を下記のようにして作製した。

【0096】まず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ (モル比) の割合で混合し、空気中において900℃で5時間焼成して、正極材料であるリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物を粉碎してレーザー回折法で得られる累積50%粒径が15 μm の粉末状とし、正極材料とした。

【0097】続いて、このリチウム・コバルト複合酸化物粉末95質量%と炭酸リチウム粉末5質量%とを混合し、この混合物94質量%と、導電剤であるケッチェンブラック3質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3質量%とを混合して正極合剤を調製した。正極合剤を調製したのち、この正極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚み20 μm の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体21aの両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極合剤層21bを形成し、厚み174 μm の正極21を作製した。そののち、正極集電体21aの一端にアルミニウム製の正極リード25を取り付け

た。

【0098】また、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として粒状人造黒鉛粉末を用意し、この粒状人造黒鉛粉末90質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量%とを混合して負極合剤を調整した。次いで、この負極合剤を溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状としたのち、厚み15 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体22aの両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極合剤層22bを形成し、厚み130 μm の負極22を作製した。そののち、負極集電体22aの一端にニッケル製の負極リード26を取り付けた。なお、正極21および負極22を作製する際には、充電の途中で負極22にリチウム金属が析出するようにそれらの厚み、すなわち正極材料と負極材料との量を調整した。

【0099】正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、厚み25 μm の微多孔性ポリエチレン延伸フィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、巻回電極体20を作製した。

【0100】巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一对の絶縁板12、13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、巻回電極体20をニッケルめっきした鉄製の電池缶11の内部に収納した。そののち、電池缶11の内部に電解液を注入した。電解液には、ビニレンカーボネート5質量%と、エチレンカーボネート45質量%と、ジメチルカーボネート50質量%とを混合した溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を溶媒に対して1.5mol/kgの含有量で溶解させ、更に添加剤として化13示した1-ベンゾチオフェンを添加したものをを用いた。その際、溶媒に対する1-ベンゾチオフェンの含有量を、実施例1～5で表1に示したように変化させた。電解液の注入量は3.0gとした。

【0101】

【表1】

	1-ベンゾチオフェン (質量%)	負極材料	定格 放電容量 (mAh)	放電容量 維持率 (%)	Li 金属の析出	
					完全 充電	完全 放電
実施例 1	0.05	人造黒鉛	1051	89.1	有	無
実施例 2	1	人造黒鉛	1054	89.8	有	無
実施例 3	10	人造黒鉛	1056	90.2	有	無
実施例 4	20	人造黒鉛	1055	90.6	有	無
実施例 5	30	人造黒鉛	1052	90.4	有	無
比較例 1	0	人造黒鉛	1050	82.4	有	無

【0102】電池缶11の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、実施例1～5について直径14mm、高さ65mmの円筒型二次電池を得た。

【0103】得られた実施例1～5の二次電池について、充放電試験を行い、定格放電容量および放電容量維持率を求めた。その際、充電は、400mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で充電時間の総計が4時間に達するまで行った。充電終了直前の正極21と負極22との間の電圧は4.2V、電流値は5mA以下であった。一方、放電は、400mAの定電流で電池電圧が2.75Vに達するまで行った。ちなみに、ここに示した条件で充放電を行えば、完全充電状態および完全放電状態となる。なお、定格放電容量は2サイクル目の放電容量とし、放電容量維持率は、定格放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比率、すなわち(100サイクル目の放電容量/定格放電容量)×100として算出した。得られた結果を表1に示す。

【0104】また、実施例1～5の二次電池について、上述した条件で1サイクル充放電を行ったのち再度完全充電させたものを解体し、目視および⁷Li核磁気共鳴分光法により、負極合剤層22bにリチウム金属が析出しているか否かを調べた。更に、上述した条件で2サイクル充放電を行い、完全放電させたものを解体し、同様に、負極合剤層22bにリチウム金属が析出しているか否かを調べた。得られた結果を表1に示す。

【0105】本実施例に対する比較例1として、電解液に1-ベンゾチオフェンを添加しなかったことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。比較例1の二次電池についても、本実施例と同様にして、充放電試験を行い、定格放電容量、放電容量維持率および完全充電状態と完全放電状態におけるリチウム金属の析出の有無を調べた。その結果も表1に合わせて示す。

【0106】表1に示したように、実施例1～5および比較例1では、完全充電状態において負極合剤層22bに白銀色の析出物が見られ、⁷Li核磁気共鳴分光法によりリチウム金属に帰属するピークが得られた。すなわち、リチウム金属の析出が認められた。また、完全充電状態では、⁷Li核磁気共鳴分光法により、リチウムイオンに帰属するピークも得られ、負極合剤層22bにおいて黒鉛の層間にリチウムイオンが吸蔵されていることが認められた。一方、完全放電状態では、負極合剤層22bは黒色で白銀色の析出物は見られず、⁷Li核磁気共鳴分光法によっても、リチウム金属に帰属するピークは見られなかった。また、リチウムイオンに帰属するピークはわずかに認められる程度であった。すなわち、負極22の容量は、リチウム金属の析出・溶解による容量成分とリチウムイオンの吸蔵・離脱による容量成分との和により表されることが確認された。

【0107】また、表1から分かるように、電解液に1-ベンゾチオフェンを添加した実施例1～5によれば、添加しなかった比較例1に比べて、高い定格放電容量および放電容量維持率が得られた。すなわち、電解液に1-ベンゾチオフェンを添加すれば、放電容量および充放電サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0108】また、実施例1～5の結果から、定格放電容量および放電容量維持率は、1-ベンゾチオフェンの含有量を増加させると大きくなり、極大値を示したのち小さくなる傾向が見られた。すなわち、溶媒に対する含有量を0.05質量%以上30質量%以下の範囲内とすれば、より高い効果を得られることが分かった。

【0109】(実施例6～10)実施例6～10として、負極22の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分で表されるリチウムイオン二次電池を作製した。その際、負極22の厚みを180μmとしたことを除き、他は実施例1～5と同一とした。なお、溶媒に対する1-ベンゾチオフェンの含有量は、実施例6～10で表2

に示したように変化させた。また、本実施例に対する比較例2として、1-ベンゾチオフェンを添加しなかったことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。実施例6～10および比較例2の二次電池についても、実施例1と同様にして、充放電試験を行い、定格

放電容量、放電容量維持率および完全充電状態と完全放電状態におけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表2に示す。

【0110】

【表2】

	1-ベンゾチオフェン (質量%)	負極材料	定格 放電容量 (mAh)	放電容量 維持率 (%)	Li 金属の析出	
					完全 充電	完全 放電
実施例 6	0.05	人造黒鉛	911	91.2	無	無
実施例 7	1	人造黒鉛	914	92.1	無	無
実施例 8	10	人造黒鉛	915	92.3	無	無
実施例 9	20	人造黒鉛	914	92.3	無	無
実施例 10	30	人造黒鉛	910	91.6	無	無
比較例 2	0	人造黒鉛	907	88.1	無	無

【0111】表2に示したように、実施例6～10および比較例2では、完全充電状態において、白銀色の析出物は認められず、黄金色であり、 ^7Li 核磁気共鳴分光法によってもリチウム金属に帰属するピークは見られず、リチウムイオンに帰属するピークのみが得られた。一方、完全放電状態では、黒色であり、 ^7Li 核磁気共鳴分光法によっても、リチウム金属に帰属するピークは見られず、リチウムイオンに帰属するピークがわずかに認められた。すなわち、負極22の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量により表され、実施例6～10および比較例2は既存のリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【0112】また、表2から分かるように、電解液に1-ベンゾチオフェンを添加した実施例6～10によれば、添加しなかった比較例2に比べて、実施例1～5と同様に、比較例よりも高い定格放電容量および放電容量維持率が得られた。すなわち、リチウムイオン二次電池においても、1-ベンゾチオフェンを添加すれば、放電容量および充放電サイクル特性を向上させることが分かった。

【0113】また、実施例6～10においても、定格放電容量および放電容量維持率は、1-ベンゾチオフェンの含有量を増加させると大きくなり、極大値を示したのち小さくなる傾向が見られた。すなわち、溶媒に対する含有量を0.05質量%以上30質量%以下の範囲内とすれば、より高い効果を得られることが分かった。

【0114】(実施例11～20) 実施例11～15として、電解液に代えてゲル状電解質を用いたことを除き、他は実施例1～5と同様にして、負極22の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分とリチウムの析出・溶解による容量成分との和により表される二次電池を作製した。また、実施例16～20として、電解液に代えてゲル状電解質を用いたことを除き、他は実施例6～10と同様にして、負極22の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分で表されるリチウムイオン二次電池を作製した。

【0115】その際、ゲル状電解質には、ポリフッ化ビニリデン95質量%とポリヘキサフロロプロピレン5質量%との共重合体を高分子化合物とし、これに電解液を複合化したものを用いた。電解液には、エチレンカーボネート48質量%と、プロピレンカーボネート48質量%と、ビニレンカーボネート4質量%とを混合した非水溶媒に、電解質塩として LiPF_6 を 1.5mol/kg の含有量で溶解させ、更に添加剤として化13示した1-ベンゾチオフェンを添加したものを用いた。溶媒に対する1-ベンゾチオフェンの含有量は、実施例11～20で表3に示したように変化させた。高分子化合物と電解液との混合比率は、高分子化合物8質量%、電解液92質量%とした。

【0116】

【表3】

	1-ベンゾチオフェン (質量%)	負極材料	定格 放電容量 (mAh)	放電容量 維持率 (%)	Li 金属の析出	
					完全 充電	完全 放電
実施例 11	0.05	人造黒鉛	1040	88.7	有	無
実施例 12	1	人造黒鉛	1043	89.4	有	無
実施例 13	10	人造黒鉛	1045	89.8	有	無
実施例 14	20	人造黒鉛	1044	90.2	有	無
実施例 15	30	人造黒鉛	1041	90.0	有	無
実施例 16	0.05	人造黒鉛	895	91.1	無	無
実施例 17	1	人造黒鉛	898	92.0	無	無
実施例 18	10	人造黒鉛	899	92.2	無	無
実施例 19	20	人造黒鉛	898	92.2	無	無
実施例 20	30	人造黒鉛	894	91.5	無	無
比較例 3	0	人造黒鉛	1039	82.0	有	無
比較例 4	0	人造黒鉛	891	88.0	無	無

【0117】なお、本実施例では、ゲル状電解質を正極21および負極22の両面にコーティング装置により5 μ mの厚さで塗布したのち、厚み15 μ mの微多孔性ポリエチレン延伸フィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層して巻回した。

【0118】実施例11～15に対する比較例3および実施例16～20に対する比較例4として、1-ベンゾチオフェンを添加しなかったことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。実施例11～20および比較例3、4についても実施例1と同様にして、充放電試験を行い、定格放電容量、放電容量維持率および完全充電状態と完全放電状態におけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表3に示す。

【0119】表3から分かるように、実施例11～20によれば、実施例1～10と同様に、比較例よりも高い定格放電容量および放電容量維持率が得られた。すなわち、電解液に代えてゲル状電解質を用いた二次電池においても同様の効果が得られることが分かった。また、1-ベンゾチオフェンの含有量についても、同様に、溶媒

に対して0.05質量%以上30質量%以下の範囲内とすれば好ましいことが分かった。

【0120】(実施例21～23) 負極材料として難黒鉛化性炭素を用い、負極合剤層22bの厚みを136 μ mとすると共に、溶媒に対する1-ベンゾチオフェンの含有量を表4に示したように変化させたことを除き、他は実施例1と同様にして二次電池を作製した。すなわち、負極22の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分とリチウムの析出・溶解による容量成分との和により表される二次電池を作製した。また、本実施例に対する比較例5として、1-ベンゾチオフェンを添加しなかったことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。実施例21～23および比較例5についても、実施例1と同様にして、充放電試験を行い、定格放電容量、放電容量維持率および完全充電状態と完全放電状態におけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表4に示す。

【0121】

【表4】

	1-ベンゾチオフェン (質量%)	負極材料	定格 放電容量 (mAh)	放電容量 維持率 (%)	Li 金属の析出	
					完全 充電	完全 放電
実施例 21	0.05	難黒鉛化性炭素	1021	91.0	有	無
実施例 22	20	難黒鉛化性炭素	1023	91.1	有	無
実施例 23	30	難黒鉛化性炭素	1022	91.1	有	無
比較例 5	0	難黒鉛化性炭素	1017	83.1	有	無

【0122】表4から分かるように、実施例22～24によれば、実施例1～5と同様に、比較例よりも高い定格放電容量および容量維持率が得られた。すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として用いる炭素材料の種類によらず、1-ベンゾチオフェンを添加すれば、放電容量および充放電サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0123】(実施例24～26)負極材料として人造黒鉛60質量%とケイ素30質量%とを混合したものを、負極22の厚みを116 μ mとすると共に、溶媒に対する1-ベンゾチオフェンの添加量を表5に示したように変化させたことを除き、他は実施例1と同様にして二次電池を作製した。すなわち、負極22の容量がリ

チウムの吸蔵・離脱による容量成分とリチウムの析出・溶解による容量成分との和により表される二次電池を作製した。また、本実施例に対する比較例6として、1-ベンゾチオフェンを添加しなかったことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。実施例24～26および比較例6についても、実施例1と同様にして、充放電試験を行い、定格放電容量、放電容量維持率および完全充電状態と完全放電状態におけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表5に示す。

【0124】

【表5】

	1-ベンゾチオフェン (質量%)	負極材料	定格 放電容量 (mAh)	放電容量 維持率 (%)	Li 金属の析出	
					完全 充電	完全 放電
実施例 24	0.05	人造黒鉛+Si	1038	86.7	有	無
実施例 25	20	人造黒鉛+Si	1041	88.2	有	無
実施例 26	30	人造黒鉛+Si	1039	88.0	有	無
比較例 6	0	人造黒鉛+Si	1030	81.1	有	無

【0125】表5から分かるように、実施例24～26によれば、実施例1～5と同様に、比較例よりも高い定格放電容量および容量維持率が得られた。すなわち、負極材料としてリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属、半導体、これらの合金あるいは化合物を用いた場合においても、1-ベンゾチオフェンを添加すれば、放電容量および充放電サイクル特性を向上させることができることが分かった。

【0126】なお、上記実施例では、CSC構造を有する物質について具体的に例を挙げて説明したが、上述した効果は、CSC構造に起因するものと考えられる。よって、他のCSC構造を有する化合物を用いても同様の結果を得ることができる。

【0127】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施

例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、電極反応種としてリチウムを用いた電池について説明したが、他の軽金属、または軽金属を含む合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その場合、軽金属を吸蔵・離脱可能な負極材料、正極材料、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。但し、軽金属としてリチウムまたはリチウムを含む合金を用いるようにすれば、現在実用化されているリチウムイオン二次電池との電圧互換性が高いので好ましい。なお、軽金属としてリチウムを含む合金を用いる場合には、電解質中にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよく、また、負極にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよ

い。

【0128】また、上記実施の形態および実施例においては、電解液または固体状の電解質の1種であるゲル状の電解質について説明したが、本発明は、他の電解質にも同様に適用することができる。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、またはこれらの無機固体電解質と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機固体電解質とゲル状の電解質あるいは有機固体電解質とを混合したものが挙げられる。

【0129】更に、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する楕円型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型あるいはカード型など二次電池についても適用することができる。

【0130】また、上記実施の形態および実施例においては、本発明の電解質を二次電池に用いる場合について説明したが、一次電池などの他の電池についても適用することができる。また、コンデンサ、キャパシタあるいはエレクトロクロミック素子などの他の電気化学素子に用いることもできる。

【0131】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項7のいずれか1に記載の電解質によれば、炭素と硫黄と炭素とが結合したCSC構造を有する物質を含むようにしたので、化学的安定性を向上させることができる。

【0132】また、請求項8ないし請求項22のいずれか1に記載の電池によれば、本発明の電解質を用いるようにしたので、電解質の化学的安定性を向上させることができる。よって、電極反応の可逆性が改善され、放電容量あるいは充放電サイクル特性などの電池特性をより改善することができ、高エネルギー密度化および長寿命化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

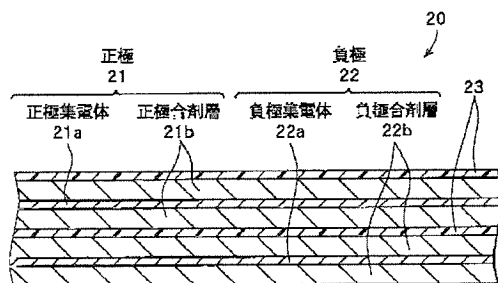
【図1】本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

【符号の説明】

11…電池缶、12, 13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、15a…ディスク板、16…熱感抵抗素子、17…ガスケット、20…巻回電極体、21…正極、21a…正極集電体、21b…正極合剤層、22…負極、22a…負極集電体、22b…負極合剤層、23…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード

【図2】



【図1】

